

519. H. Wichelhaus: Ueber die Molekulargrösse des Indigos.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

In Folge der Mittheilung von E. Beckmann und W. Gabel (diese Berichte 39, 2611 [1906]) erinnere ich daran, dass ich die Molekulargrösse von α -Naphthalinindigo bereits im Jahre 1893¹⁾ bestimmte.

Dass dies in Vergessenheit gerieth, erklärt sich vielleicht daraus, dass Naphthalinindigo zuweilen als Naphtyl-Indigo bezeichnet wird, was den Gedanken an eine Verbindung $C_{16}H_9N_2O_2.C_{11}H_7$ erweckt.

Die von mir dargestellten Indigo-Arten stehen aber zum Naphthalin in demselben Verhältniss, wie der natürlich vorkommende Indigo zum Benzol.

Da sie nun in jeder Beziehung dem Benzolindigo entsprechen, wie ich durch Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften bewies, hatte die Feststellung der Molekulargrösse einigen Werth für alle.

520. Arnold Reissert und Arnold Moré:
Geschwefelte Anilide der Malonsäure, Bernsteinsäure und
Phenyllessigsäure und deren Umwandlungsproducte²⁾.

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Im Anschluss an die Untersuchung des Einen von uns³⁾ über die geschwefelten Anilide der Oxalsäure und deren Umwandlungsproducte wurden die entsprechenden Derivate der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Phenyllessigsäure dargestellt, insoweit sie nach der früher beschriebenen Methode erhältlich sind, und dann ihre Umwandlungen, namentlich die unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure und von Ferricyankalium vor sich gehenden Prozesse untersucht. Hierbei ergaben sich mancherlei Abweichungen gegenüber den an den Oxalsäurederivaten beobachteten Erscheinungen.

In der Malonsäurereihe diente als Ausgangsmaterial das Anilid $C_6H_5.NH.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. Wird diese Verbindung in der beim Oxanilid beschriebenen Weise mit Phosphorpentasulfid behandelt, so entsteht auch bei Anwendung sehr geringer Mengen des Schwefe-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2549 [1893].²⁾ Inaugural-Dissertation von Arnold Moré, Marburg 1906.³⁾ Reissert, diese Berichte 37, 3708 [1904].

lungsmittels nur das Dithiomalonanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_2.CS.NH.C_6H_5$. In der angeführten Abhandlung des Einen von uns ist die Ueberführung des Benzthiazolcarbonsäurethioanilids in das entsprechende schwefelfreie Anilid durch Aboxydation des Schwefels mittels Permanganat beschrieben. Ein Versuch, nach demselben Verfahren vom Dithiomalonanilid zum Monothiomalonanilid zu gelangen, ergab ein nicht zu trennendes Gemisch von Zersetzungsproducten.

Ferricyankalium führt das Dithiomalonanilid nicht in das entsprechende Benzthiazolderivat, das Benzthiazolylessigsäurethioanilid, über, und auch durch concentrirte Schwefelsäure konnte dieser Körper nicht erhalten werden. Allerdings findet bei der Einwirkung des letztgenannten Agens Oxydation statt, wie die starke Schwefligsäureentwicklung zeigt, doch besitzt die entstehende Verbindung nicht die Eigenschaften des erwarteten Thioanilids. Auch mit verdünnterer Schwefelsäure verläuft die Reaction in anderer Richtung.

Das *o*- und das *p*-Toluid der Malonsäure verhalten sich gegen Phosphorpentasulfid ganz analog wie das Malonanilid.

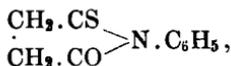
In der Bernsteinsäurereihe wurden Schwefelungsversuche vorgenommen mit den folgenden Verbindungen:

Succinanilid, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$,

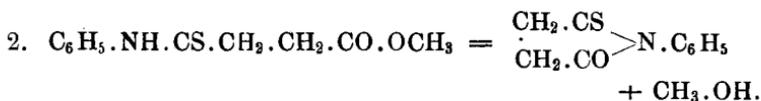
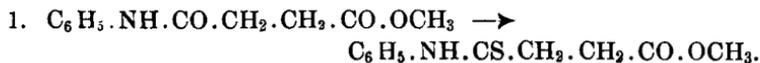
Succinanil, $C_6H_5.N \begin{cases} \text{CO}.CH_2 \\ \text{CO}.CH_2 \end{cases}$, und

Succinanilsäuremethylester, $C_6H_5.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.OCH_3$.

Während das Succinanilid überhaupt kein geschwefeltes Product ergab, konnte aus dem Succinanil, wengleich in schlechter Ausbente, das Monothiosuccinanil,



erhalten werden. Der Succinanilsäuremethylester endlich geht unter der Einwirkung des Phosphorpentasulfids recht glatt in das bereits erwähnte Monothiosuccinanil über. Offenbar entsteht hier zuerst der geschwefelte Succinanilsäureester, welcher aber schon unter den Bedingungen seiner Bildung unter Verlust von Methylalkohol das geschwefelte Anil liefert:



Das zweifach geschwefelte Succinanil konnten wir bisher nicht erhalten.

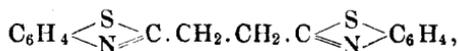
Durch kalte alkoholische Natronlauge wird das Thiosuccinanil zum Natriumsalz der Thiosuccinanilsäure,



aufgespalten.

Ein Versuch, die Thiosuccinanilsäure durch concentrirte Schwefelsäure zum entsprechenden Benzthiazolderivat zu oxydiren, scheiterte an der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung, dagegen gelang es, diese Reaction mittels Ferricyankalium durchzuführen. Die so gewonnene Benzthiazolyl-propionsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$,

wurde über den Methylester in das Anilid verwandelt, dieses in das Thioanilid übergeführt und aus letzterem durch nochmalige Einwirkung von Ferricyankalium das bereits von Hofmann¹⁾ auf anderem Wege hergestellte Dibenzthiazolyl-äthan,



gewonnen.

Endlich wurde das bisher unbekannte Thioanilid der Phenyllessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt, doch konnte diese Verbindung weder durch concentrirte Schwefelsäure noch durch Ferricyankalium zu dem entsprechenden Benzylbenzthiazol oxydirt werden.

Experimenteller Theil.

Dithiomalonanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das als Ausgangsmaterial dienende Malonanilid wurde zuerst von Freund²⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von Malonsäureäthylester und Anilin am Rückflusskühler erhalten. Diese Darstellungsweise konnte später von M. A. Whiteley³⁾ verbessert werden. Eine wesentliche Beschleunigung der Reaction unter gleichzeitiger Verbesserung der Ausbeute erreicht man dadurch, dass man den entstehenden Alkohol während des Erhitzens des Gemisches von Malonester und Anilin abdestillirt. Man verfährt hierbei zweckmässig folgendermaassen:

Darstellung von Malonanilid. 100 g Malonsäureäthylester werden mit 120 g Anilin am Rückflusskühler im Oelbade zum Sieden erhitzt. Nach einer halben Stunde wird der Kolben mit einem absteigenden Kühler verbunden und so lange weiter erhitzt, bis der Kolbeninhalt fest geworden ist und kein Alkohol mehr überdestillirt, was nach 1—1½ Stunden eintritt. Die Ausbeute an reinem Malonanilid beträgt 147 g oder 93 pCt. der Theorie. Die Menge des abdestillirten Alkohols entspricht der theoretisch berechneten.

¹⁾ Diese Berichte 13, 1231 [1880].

²⁾ Diese Berichte 17, 134 [1884].

³⁾ Journ. chem. Soc. 83, 34 [1903]

Darstellung des Dithio-malonanilids. 50 g Malonanilid werden mit 500 g Toluol im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt, in die siedende Flüssigkeit unter kräftigem Umschwenken 50 g fein gepulvertes Phosphor-pentasulfid eingetragen und etwa 1 Stunde im gelinden Sieden erhalten. Das Reactionsproduct hat sich theilweise an den Wandungen des Kolbens abgesetzt, ein anderer Theil ist im Toluol gelöst. Man lässt das Toluol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, löst den Rückstand in Alkohol und verdünnter Natronlauge in der Kälte, fällt die Verunreinigungen durch Zusatz von viel Wasser aus und sättigt das Filtrat mit Kohlensäure, wodurch das Dithioanilid gefällt wird. Die an den Kolbenwandungen haftenden Massen werden ebenso behandelt wie der Rückstand der Toluollösung. Die Ausbeute an Dithiomalonanilid beträgt 20—25 g.

Zur Reinigung wird das Dithiomalonanilid zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 149° und löst sich in Natronlauge, aber nicht in Alkalicarbonat. In Aceton ist es schon in der Kälte löslich, in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform in der Wärme. Von Aether und Benzin wird es schwer, von Ligoïn kaum aufgenommen.

0.2056 g Sbst.: 0.4748 g CO₂, 0.0976 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.2790 g BaSO₄. — 0.1616 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 744.5 mm).

C₁₅H₁₄N₂S₂. Ber. C 62.87, H 4.93, N 9.81, S 22.39.
Gef. » 62.98, » 5.31, » 9.84, » 22.02.

Dithiomalon-o-toluid, C₇H₇.NH.CS.CH₂.CS.NH.C₇H₇.

Das Malon-o-toluid wurde zuerst von M. A. Whiteley¹⁾ dargestellt. Wir erhielten es nach demselben Verfahren, wie es oben für die Darstellung des Malonanilids beschrieben wurde, in einer Ausbeute von 78 pCt. der theoretischen nach nur einstündigem Erhitzen der Componenten. Die reine Verbindung schmilzt, wie von ihrer Entdeckerin angegeben ist, bei 193°. Zur Ueberführung des Malon-o-toluids in das Dithioprodukt wurde ebenso verfahren wie beim Anilid, doch wandten wir auf 10 g Toluid nur 8.5 g Phosphor-pentasulfid an. Aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 122—123°.

0.1932 g Sbst.: 0.2857 g BaSO₄.

C₁₇H₁₈N₂S₂. Ber. S 20.40. Gef. S 20.30.

Dithiomalon-p-toluid, C₇H₇.NH.CS.CH₂.CS.NH.C₇H₇.

Das Malon-p-toluid erhielten wir nach unserem Verfahren in einer Ausbeute von 71 pCt. der Theorie. Den von M. A. Whiteley (loc. cit.) angegebenen Schmelzpunkt von 250° konnten wir bestätigen.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 83, 39 [1903].

Die Darstellung des Dithiomalon-*p*-toluids geschah genau wie bei der *o*-Verbindung angegeben wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig schmilzt die Verbindung bei 145°.

0.1560 g Sbst.: 0.2336 g BaSO₄.

C₁₇H₁₈N₂S₂. Ber. S 20.40. Gef. S 20.56.

Dithio-malonanilid und Schwefelsäure.

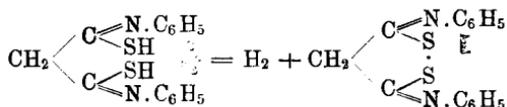
5 g Dithiomalonanilid werden langsam unter Schütteln in 50 g kalte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei Entwicklung von schwefliger Säure und Lösung stattfinden. Wenn alles gelöst ist, wird in Eiswasser gegossen und die ausgeschiedene gelbe Masse in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich zunächst nur Verunreinigungen ab. Man entfernt diese und fällt nun mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge das entstandene Product aus. Nachdem dieses Reinigungsverfahren mehrmals wiederholt ist, wird die Verbindung aus Benzol umkrystallisirt und so in kleinen, verfilzten, hellgelben oder röthlichgelben Nadelchen erhalten, welche bei 154—155° schmelzen. Der Körper scheint sehr zersetzlich zu sein, doch stimmte die Analyse annähernd auf eine Formel, welche sich von der des Dithiomalonanilids durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet.

0.1490 g Sbst.: 0.3414 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 13.5 ccm N (11°, 730 mm). — 0.1564 g Sbst.: 0.2599 g BaSO₄.

C₁₅H₁₄N₂S₂. Ber. C 63.31, H 4.26, N 9.88, S 22.55.

Gef. » 64.49, » 4.76, » 9.65, » 22.82.

Da die Eigenschaften der Verbindung, vor allem ihre Unlöslichkeit in Alkalien, ihre Auffassung als Thioanilid der Benzthiazolylessigsäure ausschliessen, so muss die Wasserstoffabspaltung in anderem Sinne verlaufen sein, als bei dem Uebergang von Thioaniliden in Benzthiazolverbindungen. Am meisten Wahrscheinlichkeit haben wohl die folgende Formel und Bildungsgleichung:



Dehydro-dithiomalonanilid

In anderer Weise verläuft die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf das Dithiomalonanilid in der Hitze. 5 g Dithiomalonanilid wurden mit 50 g Schwefelsäure, aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser hergestellt, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis die Krystallnadelchen des Dithioanilids verschwunden waren. Es bildet sich dabei schweflige Säure und Schwefel. Das dunkelgefärbte, amorphe Reactionsproduct wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es krystallisirt in schönen, goldgelben Blättchen, welche bei 197° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse führte zu der complicirten Formel C₃₀H₂₆N₄S₆O₅.

0.1948 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1872 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 13.5 ccm N (17.5°, 749 mm). — 0.1648 g

Sbst.: 11.5 ccm N (11^o, 748 mm). — 0.1626 g Sbst.: 0.3219 g BaSO₄. —
0.1614 g Sbst.: 0.3159 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆N₄S₆O₅.

Ber. C 50.37, H 3.67, N 7.86, S 26.91.

Gef. » 50.25, 50.23, » 4.20, 4.18, » 8.38, 8.19, » 27.18, 26.87.

Bis zu einem gewissen Grade gab die Behandlung der Verbindung mit Natronlauge Aufschluss über ihre Zusammensetzung. Kocht man sie nämlich mehrere Stunden mit starker Lauge, so verliert sie Schwefelsäure, es wird ferner etwas Dithiomalonanilid zurückgebildet, und als Hauptproduct entsteht ein Körper von der Zusammensetzung C₃₀H₂₂N₄S₅, welcher, aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, bei 210^o schmilzt.

0.2430 g Sbst.: 0.5398 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 14 ccm N (17^o, 750 mm). — 0.1621 g Sbst.: 0.3121 g BaSO₄. — 0.1594 g Sbst.: 0.3137 g BaSO₄.

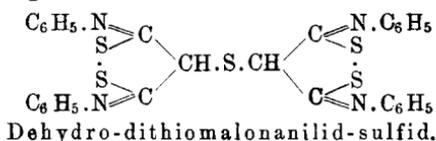
C₃₀H₂₂N₄S₅. Ber. C 60.14, H 3.70, N 9.38, S 26.78.

Gef. » 60.58, 60.41, » 4.00, 4.11, » 9.40, » 26.44, 27.02.

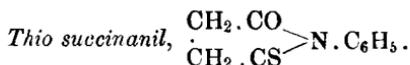
Die Entstehung dieser Verbindung aus dem ersten Einwirkungsproduct der verdünnten Schwefelsäure auf Dithiomalonanilid lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



Die Formeln des Einwirkungsproducts von concentrirter Schwefelsäure auf das Dithiomalonanilid und des zuletzt besprochenen Körpers stehen in naher Beziehung zu einander. Unter Zugrundelegung der für den ersteren Körper angenommenen Constitution könnte man der vorliegenden Verbindung folgende Strukturformel beilegen:



Der die beiden Molekülhälften verbindende Schwefel müsste durch vollständige Zersetzung eines Theils des Dithiomalonanilids entstanden sein.



Nachdem festgestellt worden war, dass bei der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Succinanil das Thiosuccinanil nur in sehr geringer Ausbeute erhalten wird, versuchten wir, aus dem Succinanilsäuremethylester die entsprechende geschwefelte Verbindung herzustellen, erhielten aber an ihrer Stelle in der Hauptsache wiederum das Thiosuccinanil, jetzt jedoch in befriedigender Ausbeute.

Der Succinanilsäuremethylester wurde von Hoogewerff und van Dorp¹⁾ durch Kochen von Succinanil mit salzsäurehaltigem

¹⁾ Rec. trav. chim. 17, 200 [1898].

Methylalkohol dargestellt. Da verschiedene Darstellungsversuche nach dem von den genannten Autoren angegebenen, aber nicht eingehender geschilderten Verfahren unbefriedigende Resultate gaben, arbeiteten wir die folgende Methode aus, welche uns gute Ausbeuten lieferte.

Darstellung von Succinilsäure-methylester. 50 g Succinil werden mit 250 g Methylalkohol und 2.5 g concentrirter Schwefelsäure ca. 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, darauf mit der berechneten Menge Soda neutralisirt und der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der zurückbleibende Ester wird mit Wasser gewaschen und aus viel Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet dann weisse Nadeln vom Schmp. 97—98°. Die Ausbeute betrug 52—54 g, entsprechend ca. 90 pCt. der Theorie.

Darstellung von Thio-succinil. 50 g Succinilsäuremethylester werden in 500 g siedendem Toluol gelöst und in die siedende Lösung 33 g fein gepulvertes Phosphorpentasulfid eingetragen. Man bewegt die Flüssigkeit noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, während man sie von Zeit zu Zeit im heissen Oelbade zum Sieden bringt, filtrirt dann heiss von den ungelösten Verunreinigungen ab und lässt das Toluol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Der Rückstand besteht aus schönen, gelben Krystallen von Thioanil, welche mit einer geringen Menge eines Oeles durchtränkt sind. Dieses Oel ist der Methylester der Thioanilsäure. Das von dem Oel durch Waschen mit Alkohol befreite Thioanil wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 35 g, entsprechend 76 pCt. der Theorie.

Das Thiosuccinil löst sich schon in der Kälte in Eisessig und Benzol, in der Wärme in Alkohol; in Aether und Benzin ist es schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Von kalter, verdünnter Natronlauge wird es entsprechend seiner Constitution nicht aufgenommen, von heisser Lauge wird es unter Bildung von Schwefelnatrium zersetzt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 116—117°.

0.1282 g Sbst.: 0.2920 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 11 ccm N (9.5°, 744 mm). — 0.1990 g Sbst.: 0.2481 g BaSO₄.

C₁₀H₉NSO. Ber. C 62.77, H 4.74, N 7.34, S 16.77.

Gef. » 62.12, » 5.11, » 7.26, » 17.12.

Thio-succinilsäure, C₆H₅.NH.CS.CH₂.CH₂.COOH.

Durch kalte, wässrige Natronlauge wird der Ringcomplex des Thiosuccinils nicht aufgespalten, während, wie bereits erwähnt, in der Hitze Zersetzung stattfindet, dagegen gelingt die Ueberführung des Thioanils in die Thioanilsäure mittels kalter alkoholischer Natronlauge.

Darstellung von Thio-succinilsäure. Man löst 10 g Thioanil in der eben hinreichenden Menge kalten Alkohols, setzt 20 ccm 10-proc. Natronlauge zu und versetzt die braunrothe, klare Lösung mit dem acht- bis zehnfachen Volum Wasser und darauf mit verdünnter Salzsäure in geringem

Ueberschuss. Dabei findet theilweise Entfärbung und Ausscheidung von Nebenproducten statt. Man filtrirt rasch und äthert aus. Der ätherische Extract hinterlässt die Säure als hellbraune, krystallinische Masse, welche man zur Reinigung mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. In derselben Weise wie aus dem Thioanil lässt sich die Säure aus ihrem Methylester gewinnen, welcher als öliges Nebenproduct bei der Darstellung des Thioanils auftritt (s. o.)

Die Thiosuccinanilsäure löst sich schon in der Kälte in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig, in Benzol in der Wärme; in Benzin und Ligroin ist sie unlöslich. Aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, schmilzt sie bei 106—107°.

0.1500 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1941 g Sbst.: 11.5 ccm N (10°, 744 mm). — 0.1979 g Sbst.: 0.2167 g BaSO₄.

C₁₀H₁₁NSO₂. Ber. C 57.36, H 5.30, N 6.71, S 15.33.

Gef. » 57.65, » 5.85, » 6.94, » 15.48.

Benzthiazolyl-propionsäure, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Darstellung. 10 g Thiosuccinanilsäure werden unter gelindem Erwärmen in 100 ccm 2¹/₂-proc. Natronlauge gelöst und die erkaltete Lösung unter Umschütteln in ein Gemisch von 500 g 20-proc. Ferricyankaliumlösung mit 50 g 10-proc. Natronlauge eingetragen. Die rothe Farbe der Lösung schlägt sofort nach gelb um, und es tritt der Geruch nach Isonitril auf. Man fällt nun vorsichtig mit Salzsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses des Fällungsmittels und erhält die neue Säure in schönen, glänzenden Flittern, welche noch unverändertes Ausgangsmaterial und anorganische Beimengungen enthalten. Zur Reinigung wird das Product zunächst in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit der berechneten Menge Natronlauge gefällt, dann in heissem Alkohol gelöst, wieder filtrirt, mit Wasser gefällt und schliesslich aus Wasser umkrystallisirt.

Die Säure bildet derbe, weisse Nadeln vom Schmp. 108—109°, sie löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Benzin und Ligroin, ferner sowohl in Alkalien, als auch in verdünnten Mineralsäuren.

0.1580 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1858 g Sbst.: 11 ccm N (10°, 739 mm). — 0.1957 g Sbst.: 0.2218 g BaSO₄.

C₁₀H₉NSO₂. Ber. C 57.92, H 4.38, N 6.78, S 15.47.

Gef. » 57.91, » 4.81, » 6.89, » 15.56.

Durch Eindampfen der Ammoniaklösung der Säure erhält man das Ammoniumsalz in feinen, weissen Nadeln. Durch doppelte Umsetzung seiner wässrigen Lösung mit Silbernitrat entsteht das Silber-salz.

0.2056 g Sbst.: 0.0706 g Ag.

C₁₀H₉NSO₂Ag. Ber. Ag 34.36. Gef. Ag 34.34.

Der Methylester wurde dargestellt durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, freiwilliges Ver-

dunsten des Alkohols und Versetzen des dickflüssigen, braunen Rückstandes mit Natriumcarbonatlösung. Der Ester krystallisirt aus Alkohol in feinen, weichen Nadeln vom Schmp. 57—58°; er löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren.

0.1858 g Sbst.: 0.1992 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁NSO₂. Ber. S 14.49. Gef. S 14.72.

Benzthiazolyl propionsäureanilid, C₆H₄<N>S=C.CH₂.CH₂.CO.NH.C₆H₅.

Zur Darstellung des Anilids der Benzthiazolylpropionsäure erhitzt man den Methylester mit überschüssigem Anilin am Rückflusskühler 10—15 Stunden lang zum Sieden, extrahirt die erkaltete Masse mit Aether und krystallisirt das ungelöst bleibende Anilid aus Alkohol um. Die Verbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 149°, löst sich in Eisessig, Chloroform und Aceton schon in der Kälte, in Alkohol und Benzol in der Wärme; in Aether, Benzin, Ligroin und Wasser ist sie unlöslich. Verdünnte Mineralsäuren lösen sie nur schwierig, concentrirtere leicht.

0.1968 g Sbst.: 0.1708 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄N₂SO. Ber. S 11.36. Gef. S 11.92.

Benzthiazolyl-propionsäurethioanilid,

C₆H₄<N>S=C.CH₂.CH₂.CS.NH.C₆H₅.

Darstellung. 5 g des Anilids werden mit 50 g Xylol im Oelbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, 2.5 g fein gepulvertes Phosphorpentasulfid zugesetzt und die Masse 1 Stunde unter häufigem Umschütteln im Sieden erhalten. Darauf wird heiss filtrirt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Alkohol, setzt verdünnte Natronlauge zu und fällt die Verunreinigungen durch viel Wasser aus. Aus dem Filtrat scheidet man das Thioanilid durch Einleiten von Kohlensäure aus, löst es nochmals in sehr verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme und fällt nach dem Filtriren wieder mit Kohlensäure.

Das Thioanilid krystallisirt aus Alkohol in derben, gelblichen Nadeln vom Schmp. 127°.

0.1686 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 13 cem N (17°, 750 mm). — 0.1564 g Sbst.: 0.2481 g BaSO₄.

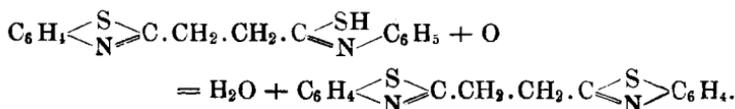
C₁₆H₁₄N₂S₂. Ber. C 64.36, H 4.73, N 9.41, S 21.50.

Gef. » 64.70, » 5.08, » 9.60, » 21.78.

Dibenzthiazolyl-äthan, C₆H₄<N>S=C.CH₂.CH₂.C<N>S=C₆H₄.

Diese Verbindung, welche zuerst von Hofmann (l. c.) durch Einwirkung von *o*-Amidophenylmercaptan auf Succinamid hergestellt

wurde, bildet sich, wenn man das Thioanilid der Benzthiazolypropionsäure mit Ferricyankalium oxydirt, gemäss der Gleichung:



Darstellung: 2 g Benzthiazolypropionsäurethioanilid werden in 40 ccm 5-proc. Natronlauge unter Erwärmen gelöst und die erkaltete Lösung zu einem Gemisch von 100 g 20-proc. Ferricyankaliumlösung mit der berechneten Menge Natronlauge unter Umschütteln zugesetzt. Aus der anfangs milchig getrübbten Flüssigkeit scheidet sich dann die Verbindung als hellgelbe Masse aus. Man löst sie in Salzsäure, filtrirt, fällt mit Natronlauge und krystallisirt aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt wurde bei 135° liegend gefunden (Hofmann¹⁾ 1879). Eine nähere Untersuchung war wegen Mangels an Material nicht ausführbar.

Thio-phenylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Phenylacetanilid wurde von Purgotti¹⁾ durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phenylacetamid und Anilin auf 150° erhalten. Da wir nach diesem Verfahren keine guten Ausbeuten erzielen konnten, haben wir es folgendermaassen abgeändert:

Darstellung von Phenylacetanilid. 50 g Phenylacetamid werden mit ca. 100 g Anilin am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, was etwa 20 Stunden in Anspruch nimmt. Der Kolbeninhalt wird heiss ausgegossen, die erkaltete, feste Masse verrieben, mit Wasser aufgeschlämmt und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, darauf mit Salzsäure zur Entfernung des Anilins versetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Product entweder direct aus Alkohol umkrystallisirt oder, wenn es stark verunreinigt ist, zunächst in kaltem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser ausgefällt, ehe man es umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 65 g, entsprechend 83 pCt. der Theorie. Perlmutterglänzende Flitter, Schmp. 116—117°.

Darstellung von Thio-phenylacetanilid: 50 g Phenylacetanilid werden mit 500 g Toluol zum Sieden erhitzt, 13 g feingepulvertes Phosphor-pentasulfid unter Umschwenken zugesetzt und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird heiss filtrirt, das Filtrat durch Wasserdampf vom Toluol befreit und der abfiltrirte Rückstand mit 300 ccm 5-proc. Natronlauge über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird nach dem Abfiltriren der ungelösten Massen mit Kohlensäure gefällt. Das in Natronlauge Ungelöste liefert noch eine kleine Menge Thioanilid, wenn man es in Alkohol löst, Natronlauge und darauf viel Wasser zusetzt, filtrirt und mit Kohlensäure

¹⁾ Gazz. chim. 20, 177 [1890]. — Vergl. Hofmann, diese Berichte 13, 1225 [1880].

fällt. Die Gesamtausbeute beträgt 34–36 g, entsprechend circa $\frac{2}{3}$ der Theorie.

Das Thiophenylacetanilid krystallisirt aus Benzin in langen, seidenartigen, weichen Nadeln von hellgelber Farbe. Es schmilzt bei 88° und löst sich schon in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln. In Benzin ist es nur in der Siedehitze leicht löslich, in Ligroin fast unlöslich. Von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgenommen.

0.1580 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 9.25 ccm N (11°, 748 mm). — 0.1838 g Sbst.: 0.1923 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃NS. Ber. C 73.94, H 5.77, N 6.18, S 14.11.

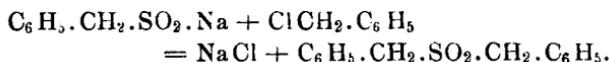
Gef. » 73.71, » 6.07, » 6.34, » 14.36.

521. Emil Fromm und José de Seixas Palma: Ueber Benzyl-sulfinsäure und Benzyl-disulfoxyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br., Abtheilung der philosophischen Facultät.]

(Eingegangen am 1. October 1906.)

Robert Otto und R. Lüders haben zuerst die Benzyl-sulfinsäure darzustellen versucht¹⁾. Durch Behandlung von Benzylsulfonchlorid mit Zinkstaub oder Natriumamalgam erhielten diese Autoren wenig befriedigende Ausbeuten und isolirten die Säure in Gestalt ihres Natriumsalzes. Identificirt wurde die Benzylsulfinsäure von Otto und Lüders durch eine Natriumbestimmung des Salzes und dadurch, dass das Salz mittels Benzylchlorid in Benzylsulfon übergeführt wurde²⁾.



Otto und Lüders berichten von einer auffallenden Unbeständigkeit der Sulfinsäure, welche in freiem Zustande sogleich in »schweflige Säure und ein dickliches Oel von bittermandelölähnlichem Geruch« zerfallen soll und auch in Gestalt ihrer Salze wenig beständig sei. Diese auffällige Zersetzlichkeit der Sulfinsäure schien einer näheren Untersuchung werth.

Bei der Darstellung der Sulfinsäure nach der von Otto und Lüders gegebenen Vorschrift hat sich zunächst ergeben, dass die Reaction, welche Otto und Lüders zum Nachweise der Sulfinsäure

¹⁾ Diese Berichte 13, 1283 [1880].

²⁾ Diese Berichte 13, 1277 [1880].